

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-8970-MAN/29

**ANÁLISE DE RESÍDUOS NÃO VOLÁTEIS EM HIDRAZINA  
SEGUNDO A NORMA MIL-P-26536E**

Turíbio Gomes Soares Neto  
Jorge Benedito Freire Jofre  
Ana Cláudia Freire Jofre

**Publicação Interna** – sua reprodução para o público externo está sujeita à autorização da chefia

INPE  
São José dos Campos  
2002

## **RESUMO**

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de resíduos não voláteis no propelente hidrazina ( $N_2H_4$ ) utilizado nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL - P - 26536E editada em 27/09/97.

**NONVOLATILE RESIDUE ANALYSIS IN HYDRAZINE IN AGREEMENT WITH  
THE MIL - P - 26536E NORM**

**ABSTRACT**

The main objective of this document is to establish a standard procedure for nonvolatile residue analysis in hydrazine propellant used in the monopropellant and bipropellant thrusters developed and/or tested in the Combustion and Propulsion Associated Laboratory (LCP/CES/INPE), in order to verify its accordance with the specifications of the MIL-P-26536E Norm that was published in September 1997.

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS	
1. - OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO .....	7
2. - GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA .....	7
3. - CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA .....	7
4. - RESÍDUOS NÃO VOLÁTEIS.....	9
4.1. - Introdução .....	9
4.2. - Equipamentos e acessórios .....	9
4.3. - Cálculos.....	12
4.4. - Análise em Passos.....	12
5. - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE.....	13
6. - LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE .....	15
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	17

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1- Vista frontal do aparelho rotavapor .....	10
2- Vista traseira do aparelho rotavapor .....	11
3- Modelo de relatório de análise .....	14

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1 - Propriedades físicas e químicas dos três graus de pureza da hidrazina	8
2 - Legenda das figuras 1 e 2 .....	11

## LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS

EPI - Equipamento de proteção individual

MMH - Monometilhidrazina

UDMH - Dimetilhidrazina assimétrica

RNV - Resíduos não voláteis

## 1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de resíduos não voláteis no propelente hidrazina ( $N_2H_4$ ) utilizado nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL – P – 26536E editada em 27/09/97.

## 2. GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA

A hidrazina pode ser dividida em três graus de pureza (tabela 1):

- a) Grau de Pureza Padrão: Produção e controle de qualidade convencional desejável para a maioria dos usos;
- b) Grau de Pureza Monopropelente: Produção convencional e com controle de qualidade específico de contaminantes. Utilizada em Sistemas Micropropulsivos de Satélites, onde o micropropulsor é carregado com catalisadores de Ir/ $Al_2O_3$ , Ir-Ru/ $Al_2O_3$  ou carbetos de metais de transição desenvolvidos no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE);
- c) Grau de Alta Pureza: Produção e controle de qualidade de impurezas especiais.

## 3. CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA

É extremamente importante lembrar dos riscos que são inerentes a manipulação de produtos químicos muito tóxicos e instáveis, os quais formam pares hipergólicos, como é o caso da hidrazina.



**TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS TRÊS GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA**

PROPRIEDADES	GRAUS DE PUREZA - LIMITES		
	PADRÃO	MONOPROPELENTE	ALTA PUREZA
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% em peso)	≥98	≥98,5	≥99,0
H <sub>2</sub> O (% em peso)	≤1,5	≤1,0	0,5 ≤ H <sub>2</sub> O ≤ 1,0
NH <sub>3</sub> (% em peso)	-	-	≤ 0,3
Carga de particulados (mg/l)	≤10	≤1,0	≤1,0
Cloretos (% em peso)	-	≤0,0005 (5 ppm)	≤ 0,0005 (5 ppm)
Anilina (% em peso)	-	≤ 0,5	≤ 0,003 (30 ppm)
Ferro (% em peso)	-	≤0,002 (20 ppm)	≤ 0,0004 (4 ppm)
Resíduos não voláteis (% em peso)	-	≤0,005 (50 ppm)	≤ 0,001 (10 ppm)
CO <sub>2</sub> (% em peso)	-	≤ 0,003 (30 ppm)	≤ 0,003 (30 ppm)
Material carbonáceo volátil, como: MMH, UDMH, álcool (% em peso)	-	≤ 0,02 (200 ppm)	≤ 0,005 (5 ppm)

A adoção das seguintes precauções é indispensável para que a análise seja efetuada com a melhor segurança possível:

- 1) As amostras de propelentes devem ser armazenadas e/ou transportadas sob baixa temperatura, preferencialmente armazenadas em freezer e transportadas em banho de gelo;
- 2) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produto tóxico;
- 3) Manipulação dos produtos químicos em capela;
- 4) Usar EPI como avental, óculos de proteção, luvas e máscara facial;

- 5) Os equipamentos de segurança do Laboratório Químico devem estar em bom estado: chuveiro, lava olhos, extintores de água;
- 6) Não colocar ou manipular substâncias oxidantes nas proximidades;
- 7) Utilização obrigatória do detector de hidrazina;
- 8) Munir-se da Lista de Checagem descrita no item: **6. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.**

Gostaríamos de salientar que existem algumas publicações internas do INPE, relativo à segurança, manuseio e análise de hidrazina (Calegão et al. (1995); Bressan et al. (1996)).

## **4. RESÍDUOS NÃO VOLÁTEIS**

### **4.1. Introdução**

A determinação de resíduos não voláteis em  $N_2H_4$  é efetuada utilizando-se a técnica de Evaporação Rotatória. Segundo estudos de análise quantitativa de  $N_2H_4$  no Evaporador Rotativo Rincho-Büchi, o modelo VE 50 GD (recomendado pela norma MIL), foi substituído pelo modelo RE120. Este método envolve a evaporação gradual da amostra de hidrazina dentro de uma capela. A diferença de peso antes e depois da evaporação é calculada como resíduos não voláteis (RNV).

### **4.2. Equipamentos e Acessórios**

- Evaporador Rotativo, marca Büchi, modelo RE 120;
- Balão de fundo redondo, 250 ml com boca padrão para ser fixado no evaporador;
- Trompa de vácuo de vidro ou polietileno;

- Balança Analítica de Precisão com cinco casas decimais, marca METTLER TOLEDO, modelo AT261 Delta Range;
- Pipeta Volumétrica de 100mL;
- Estufa regulada em 110 °C;
- Pistola de ar quente.

As figuras 1 e 2 apresentam detalhes do sistema evaporador rotativo. A tabela 2 identifica cada parte que foi destacada nestas figuras.

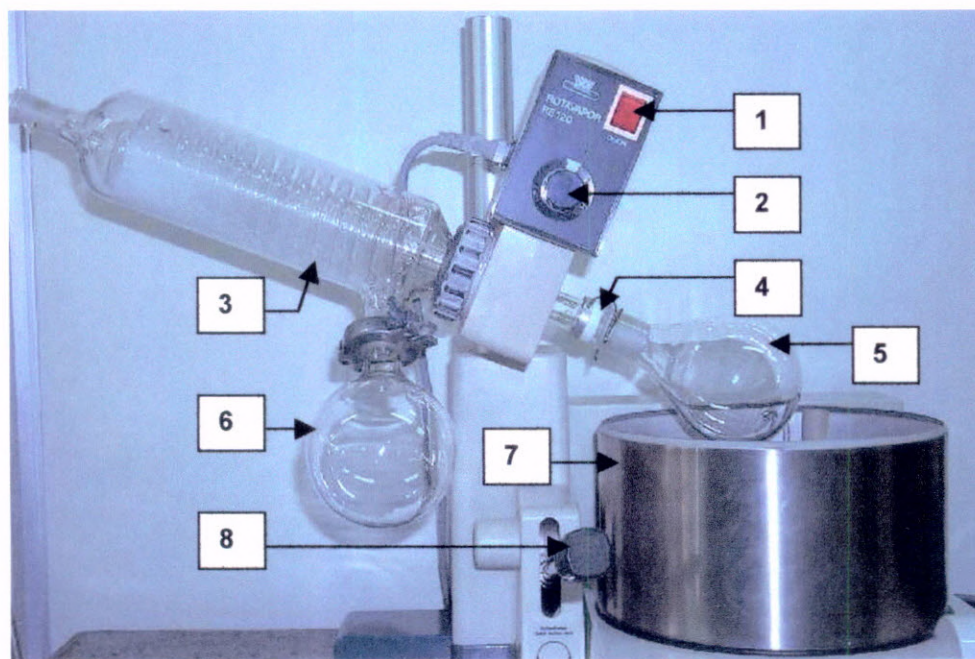


Fig. 1 - Vista frontal do aparelho rotavapor.

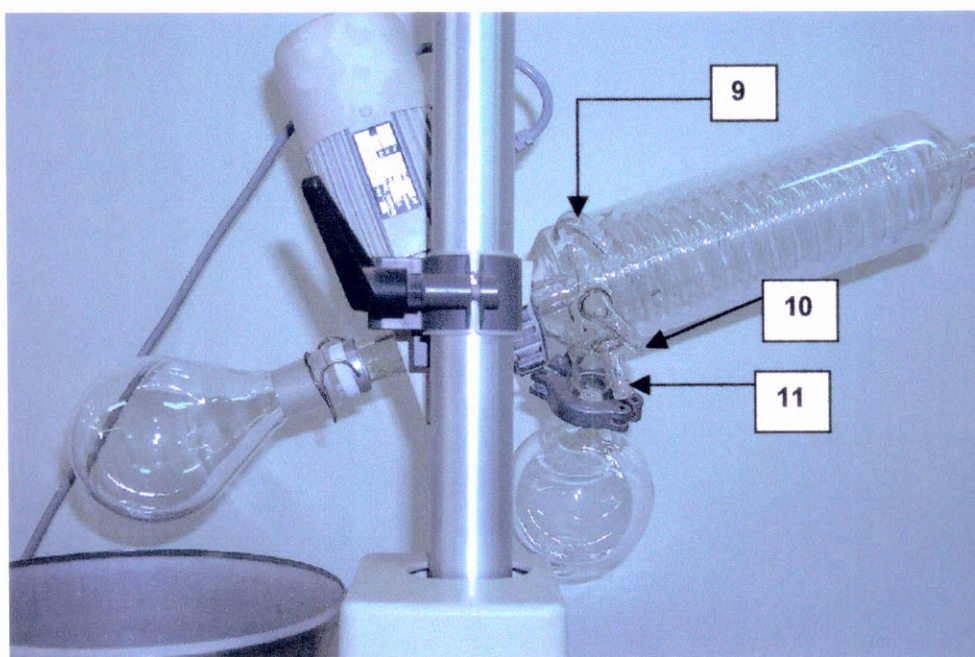


Fig. 2 - Vista traseira do aparelho rotavapor.

**TABELA 2 - LEGENDA DAS FIGURAS 1 E 2**

Item	Descrição
1	Botão ON-OFF do Rotavapor
2	Controle da rotação do rotavapor
3	Condensador do rotavapor
4	Manga de teflon
5	Balão para ensaio do RNV
6	Balão de condensação
7	Banho termostático
8	Alavanca para regulagem de altura
9	Conexão para vácuo
10	Saída para água de resfriamento
11	Entrada para água de resfriamento

### 4.3. Cálculos

$$\% \text{ (RNV)} = \frac{\text{Peso do Resíduo não volátil(g)} \times 100}{V * D}$$

onde :

V = Volume da amostra em mL;

D = Massa específica da Hidrazina na Temperatura da Medida (g/mL).

### 4.4. Análise em Passos

- 1) Secar um balão de fundo redondo de 250 ml em estufa a 110 °C, por uma hora;
- 2) Resfriar o balão em dessecador e pesar em balança analítica. Repetir o processo até obter constância de peso em aproximadamente 2mg;
- 3) Após a pesagem, transferir 100 ml de hidrazina para o balão;
- 4) Colocar o balão com a amostra de hidrazina no evaporador, fixando-o com a ajuda da manga de teflon mostrada no item 4 (fig. 1);
- 5) Conectar uma trompa de vácuo de vidro ao evaporador através da conexão de vácuo mostrada no item 9 (fig. 2).
- 6) Conectar o balão de condensação conforme o item 6 (fig. 1);
- 7) Colocar um banho de água para auxiliar a evaporação. Este banho não deverá ultrapassar a temperatura de 40°C, enquanto houver hidrazina na fase líquida. O controle de temperatura deste banho é feito pelo potenciômetro do banho termostático;
- 8) Após evaporar totalmente a hidrazina, retirar o banho de água;
- 9) Componentes residuais de alto ponto de ebulição (principalmente anilina) são somente destilados sob vácuo a temperaturas de até 100°C. Para atingir-se tal temperatura, utiliza-se uma "pistola" de ar quente;
- 10) Remover o balão e secar em estufa a 110 °C, por uma hora. Repetir o procedimento do item 2;

11) CUIDADOS: Deve ser evitado o contato do vapor de hidrazina com superfícies metálicas, como por exemplo os metais do evaporador rotatório. Não exceder a temperatura de 40°C durante a fase inicial de evaporação, e enquanto a hidrazina líquida estiver presente. Deve-se utilizar óculos de proteção durante todo o processo de evaporação.

## **5. MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE**

O relatório de análise deverá constar de um formulário padrão que dispõe de campos de identificação da amostra, dados da análise e resultados. O modelo deste formulário é apresentado na figura 3.



Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Banco de Teste com Simulação de Altitude- BTSA

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº 000/01

**DADOS DA AMOSTRA**

<b>Amostra</b> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Reservatório	<b>Lote:</b> #8LC316FK1	<b>Fabr.:</b>
<b>QUANTIDADE AMOSTRADA</b> 500 ml	<b>PONTO DE COLETA</b> Reservatório BTSA	<b>DATA/ HORA</b> 29/04/02 09:30
<b>Responsável pela amostragem</b> Álvaro e Domingos	<b>Especificação do Fabr.</b> 99.3%	

**DADOS DA ANÁLISE**

<b>Norma:</b> MIL-P-26536E	<b>Técnica:</b> Evaporação Rotativa	<b>Determinação</b> Resíduos não voláteis em N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>Responsável pela análise</b> Jofre / Turibio	<b>N ° DE REPETIÇÃO</b> 03	<b>DATA/HORA</b> 29/04/02 13:00

**RESULTADOS**

<b>DETERMINAÇÃO</b>	<b>ENCONTRADO</b>	<b>ACEITÁVEL ATÉ</b>
Resíduos não voláteis %		

Fig. 3 - Modelo de relatório de análise.

## 6. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.

Ao iniciar uma análise o operador deverá ter obrigatoriamente em mãos a lista de checagem para conferir, de maneira simplificada, os passos da análise. Caso haja dúvida, consultar o item **4.4 Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE RESÍDUOS NÃO VOLÁTEIS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DE RESÍDUOS NÃO VOLÁTEIS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**);
- 2) Secar um balão de fundo redondo de 250 ml em estufa a 110 °C, por uma hora;
- 3) Resfriar o balão em dessecador e pesar em balança analítica. Repetir o processo até obter constância de peso em aproximadamente 2mg;
- 4) Após a pesagem, transferir 100 ml de hidrazina para o balão;
- 5) Colocar o balão com a amostra de hidrazina no evaporador, fixando-o com a ajuda da manga de teflon;
- 6) Conectar uma trompa de vácuo de vidro ao evaporador através da conexão de vácuo.
- 7) Conectar o balão de condensação;
- 8) Colocar um banho de água para auxiliar a evaporação. Este banho não deverá ultrapassar a temperatura de 40°C, enquanto houver hidrazina na fase líquida. O controle de temperatura deste banho é feito pelo potenciômetro do banho termostático;
- 9) Após evaporar totalmente a hidrazina, retirar o banho de água;
- 10) Componentes residuais de alto ponto de ebulição (principalmente anilina) são somente destilados sob vácuo a temperaturas de até 100°C. Para atingir-se tal temperatura, utiliza-se uma "pistola" de ar quente;



- 11) Remover o balão e secar em estufa a 110 °C, por uma hora. Repetir o procedimento do item 2;
- 12) CUIDADOS: Deve ser evitado o contato do vapor de hidrazina com superfícies metálicas, como por exemplo os metais do evaporador rotatório. Não exceder a temperatura de 40°C durante a fase inicial de evaporação e, enquanto a hidrazina líquida estiver presente. Deve-se utilizar óculos de proteção durante todo o processo de evaporação

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Military International Standard (MIL). **MIL - PFR - 26536E - Performance specification propellant hydrazine.** USA, 1997.

Calegão, I. C. C; Ferreira, J. L. G.; Ferreira, M. A. **Segurança e manuseio de hidrazina anidra.** São José dos Campos: INPE,1995. 44p. (INPE - 5644 - MAN/04).

Bressan, C.; Calegão, I. C. C; Ferreira, M. A; Vieira, R. L. **Procedimento de transferência de hidrazina anidra grau monopropelente.** Cachoeira Paulista: INPE, 1996. 27p. (INPE - 5983 - MAN/09).